УДК 543.253

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БУТАНОЛА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина

Алтайский государственный университет
E-mail: stas@chem.asu.ru

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено воздействие высокочастотного электромагнитного поля радиочастотного диапазона на ток анодных пиков Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в присутствии бутанола, молекулы которого адсорбируются на поверхности электрода, уменьшая его свободную поверхность. Показано, что в результате воздействия поля на систему электрод-электролит, происходит устранение ингибирования электродных процессов, что обусловлено десорбцией молекул адсорбата с поверхности электрода. Десорбирующее воздействие высокочастотного поля доказано измерением степени заполнения электрода молекулами бутанола и параметров адсорбционного уравнения Фрумкина.

Введение

Воздействие физических полей различной природы, может приводить к существенному увеличению скорости протекания электродных процессов, влиять на физико-химические свойства растворов [1–7]. Предполагается, в частности, что при действии электромагнитных полей происходят процессы изменения структуры воды и водных растворов [5–7]. Однако возможные изменения строения границы раздела фаз при наложении внешнего электромагнитного поля до сих пор не исследовались, в то время как изменение состояния компонентов, подвергшихся облучению в растворе, должно сказаться на их состоянии в поверхностном слое и привести к изменению структуры двойного электрического слоя (ДЭС) и адсорбционной способности поверхностно-активных органических веществ (ПАВ) в случае их присутствия в растворе. Исследования в этой области позволяют расширить представления о влиянии внешних воздействий на электрохимическую систему.

Начатые нами исследования позволили установить, что при воздействии низкоинтенсивного (мощность менее 1 Вт) высокочастотного электромагнитного поля (диапазон частот от 30 до 200 МГц) наблюдается частичная десорбция поверхностно-активных катионов (тетрабутиламмония и цетилпиридиния) [8, 9] и анионов (лаурил-

сульфата) [10] с поверхности ртутно-пленочного электрода, что проявлялось в частичном или полном восстановлении аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА).

Целью данной работы явилось исследование возможности десорбции бутилового спирта с поверхности индикаторного электрода путем ее активации ВЧ полем и устранения, тем самым, ингибирующего действия ПАВ на скорость электродной реакции.

Выбор бутанола в качестве ПАВ обусловлен тем, что его адсорбция на поверхности ртути хорошо изучена: определены концентрации, при которых наблюдается существенное изменение параметров ДЭС, найдена область потенциалов адсорбции данного органического вещества, установлено влияние различных факторов (природы и концентрации фонового электролита, температуры и т. д.) на емкостные характеристики ДЭС [11–15].

Изучение адсорбционно-десорбционных процессов проведено методом ИВА. О величине адсорбции бутанола судили по уменьшению тока анодных пиков Zn(II), Cd(II) и Pb(II), традиционно определяемых вольтамперометрически. Выбор метода обусловлен тем, что присутствие в анализируемом объекте ПАВ существенно снижает чувствительность аналитического определения и влияет на его правильность [16, 17], поэтому поиск способов устранения влияния ПАВ на метрологические характеристики вольтамперометрических методов является актуальной задачей. Таким образом, проведенные исследования могут найти практическое применение.

Экспериментальная часть

Исследования проводились с помощью полярографа ПУ-1. В качестве индикаторного электрода использовали ртутно-пленочный электрод (РПЭ). Электрод сравнения – хлорсеребряный. Стандартные растворы Cd(II), Pb(II) и Zn (II) (C=n·10^{-4} моль/л) готовили из ГСО методом последовательного разбавления. В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М растворы KF, K_2SO_4, $KClO_4$, KCl, KBr и KI, анионы которых отличаются поверхностной активностью. Очистку бутанола проводили по стандартной методике. Чистоту спирта контролировали по температуре кипения и показателю преломления. Раствор бутанола, концентрацией 0,4 моль/л готовили с использованием деионизованной воды.

Наложение ВЧ поля осуществляли с помощью генератора высокочастотных сигналов Г3-19А бесконтактным способом. Ячейка для проведения ВЧ анализа представляла собой тефлоновый стаканчик объемом 20 мл, рис. 1. Один из ВЧ электродов располагался в центральной части ячейки и представлял собой латунный стержень, помещенный в тефлоновую трубку. Вторым ВЧ электродом служила медная фольга, плотно прилегающая к внешней части ячейки. Вывод ВЧ электродов производился через дно ячейки. ВЧ электроды соединялись с ВЧ кабелем длиной 10 см, заканчивающимся разъемом, который подключали к генератору. Индикаторный и вспомогательный электроды располагали в зазоре между ВЧ электродами.

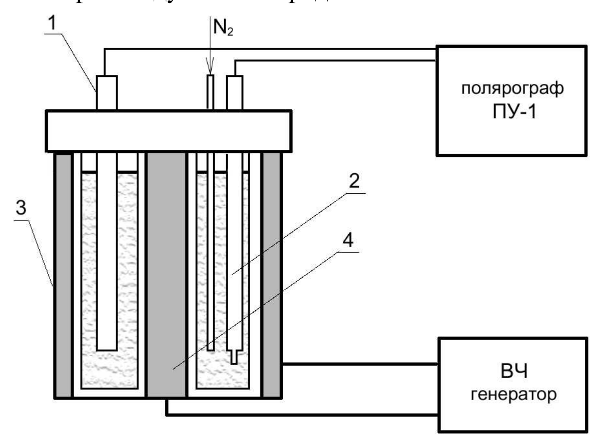


Рис. 1. *Блок-схема установки: 1) индикаторный электрод; 2) электрод сравнения (х.с.э.); 3) внешний ВЧ электрод; 4) внутренний ВЧ электрод*

Ячейку помещали в подставку и снабжали тефлоновой крышкой для изоляции от окружающей среды. В крышке делали отверстия для электродов и трубки для подачи газообразного азота.

Методика вольтамперометрических измерений состояла в следующем. На электроды подавали разность потенциалов и в течение 60 с проводили электроконцентрирование исследуемых элементов при перемешивании раствора газообразным азотом, прошедшим предварительно систему очистки. За 5 с до окончания электролиза подачу азота прекращали для успокоения раствора. Кривую анодного растворения регистрировали при линейно меняющемся потенциале со скоростью W=60 мВ/с в интервале потенциалов от –1,4 В до 0,1 В. После получения воспроизводимых вольтамперограмм в исследуемый раствор вводили добавку бутанола и регистрировали вольтамперограмму, на которой наблюдалось снижение сигналов указанных элементов. После установления стационарного значения сигналов делали следующую добавку спирта. Данные по зависимости тока анодных пиков Cd(II), Pb(II) и Zn(II) от концентрации бутанола представляли в относительных координатах $I_{отн}$–$C_{ПАВ}$, где $I_{отн}=\Delta I/I_0=(I_0-I_{ПАВ})/I_0$ (I_0 – ток пика без добавки ПАВ, $I_{ПАВ}$ – ток пика с добавкой ПАВ). По определению $0<\Delta I/I_0<1$, $\Delta I/I_0=0$ в отсутствие ПАВ, а при $\Delta I/I_0=1$ наблюдается полное подавление сигнала.

Исследования по воздействию ВЧ поля проводили при концентрациях бутанола, соответствующих предельной степени заполнения поверхности электрода, когда регистрируемые токи имели минимальное значение.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего, были получены поляризационные кривые ртутно-пленочного электрода в фоновых растворах, содержащих добавку бутанола. Было показано, что степень изменения положения

кривой зависит от начального потенциала и возрастает по мере увеличения концентрации спирта. Максимальное различие в положении кривых наблюдается при $C_{ПАВ}$=44 ммол/л и значении начального потенциала, равном –1,4 В (рис. 2).

Снижение фонового тока в области потенциалов (–1,4)...(–1,0) В обусловлено, прежде всего, ингибированием процесса восстановления ионов водорода на электроде. В области менее отрицательных потенциалов, где фоновый ток определяется, главным образом, током заряжения ДЭС, смещение положения поляризационной кривой обусловлено адсорбцией бутанола на поверхности индикаторного электрода, приводящей, согласно [14], к снижению дифференциальной емкости электрода. Таким образом, можно утверждать, что адсорбция бутанола хорошо выражена в области потенциалов, соответствующих потенциалам пиков исследуемых элементов. Все дальнейшие исследования проведены при потенциале электролиза -1,4 В, т. е. в условиях, когда ток восстановления водорода минимален, а практически все количество электричества расходуется на восстановление ионов тяжелых металлов.

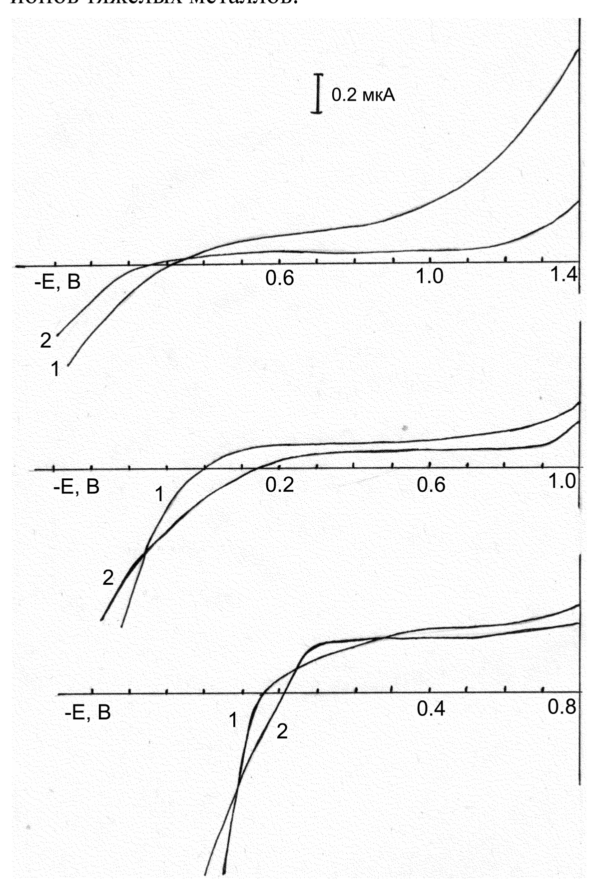


Рис. 2. *Поляризационные кривые РПЭ в 0,1 М растворе KCl, полученные при различных начальных потенциалах электролиза. W=60 мВ/с, $C_{ПАВ}$=0 (1), $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л (2)*

Далее были получены кривые зависимости степени подавления тока анодных пиков Cd(II), Pb(II) и Zn(II) от концентрации бутанола. Проведенные исследования показали, что степень подавления зависит от природы электроактивной частицы и аниона фонового электролита, что объясняется изменением формы нахождения ионов в растворе при использовании комплексообразующих фонов и аттракционным взаимодействием молекул ПАВ и ионов фона в ДЭС. Полученные кривые описываются уравнением

$$I_{ПАВ}=I_0+ae^{-bc},$$

где I_0 – ток пика в отсутствие ПАВ, c – концентрация бутанола, a, b – константы, зависящие от природы элемента и аниона фона.

В табл. 1 представлены данные по максимальной степени подавления сигналов определяемых элементов бутиловым спиртом $\Delta I/I_0$, наблюдаемой при $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л, при использовании различных фоновых электролитов.

Таблица 1. *Максимальная степень подавления тока анодных пиков свинца, кадмия и цинка бутиловым спиртом при использовании различных фоновых электролитов: $E_э$=–1,4 В, $t_э$=60 с, W=60 мВ/с, $C_{Pb}=2,5\cdot10^{-7}$ М, $C_{Cd}=2,5\cdot10^{-7}$ М, $C_{Zn}=5\cdot10^{-7}$ М, $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л*

Фон (C=0,1 M)	Максимальная степень подавления, $\Delta I/I_0$		
	Pb	Cd	Zn
K_2SO_4	0,39±0,02	0,35±0,02	0,73±0,06
$KClO_4$	0,65±0,05	0,26±0,02	0,50±0,03
KF	0,70±0,06	0,49±0,04	0,55±0,02
KCl	0,46±0,03	0,42±0,04	0,73±0,05
KBr	0,74±0,07	0,16±0,01	0,64±0,06
KI	0,67±0,06	0,36±0,02	0,85±0,07

При изучении влияния природы ионов фонового электролита на величину адсорбции бутанола на поверхности ртутного капающего электрода были выявлены определенные закономерности, заключающиеся в возрастании количества адсорбированного бутанола по мере увеличения поверхностной активности аниона фона [12, 13], что является следствием уменьшения отталкивательного взаимодействия между положительными концами диполей бутанола. Если подобная закономерность сохранялась бы и при использовании РПЭ, следовало бы ожидать увеличения степени подавления сигналов изучаемых элементов при переходе от KF к KI. Тем не менее, даже для электродных процессов с участием ионов цинка, не образующих устойчивых комплексов с анионами использованных в работе фоновых электролитов, указанная закономерность не выполняется. Очевидно, различия между литературными данными и нашим экспериментом обусловлены различной организацией электродных процессов в классической полярографии и методе ИВА. Несомненна также роль природы индикаторного электрода. Не останавливаясь подробно на анализе зависимости скорости электродных процессов в присутствии бутанола от природы аниона фона, отметим, что во всех исследованных растворах наблюдается сильное подавление аналитических сигналов исследуемых элементов, что свидетельствует о высокой адсорбируемо-

сти бутанола на поверхности РПЭ и значительном уменьшении его активной поверхности.

Поскольку предыдущие исследования [1–3] показали, что при воздействии ВЧ поля происходит увеличение аналитических сигналов в отсутствие ПАВ вследствие ускорения доставки электроактивных частиц к поверхности электрода, было изучено влияние ВЧ поля на величину сигналов свинца, кадмия и цинка без добавок ПАВ. Показано, что ВЧ воздействие приводит к увеличению токов максимума вольтамперных кривых исследуемых элементов, причем степень их увеличения существенно зависит от частоты налагаемого поля, природы электроактивной частицы и фонового электролита. В табл. 2 приведены значения максимального увеличения тока анодного пика изученных элементов при указанных частотах ВЧ поля, соответствующих максимальной эффективности воздействия. Значения I_f/I_0 (I_f – ток анодного пика при частоте налагаемого поля f, I_0 – ток анодного пика в отсутствие поля) варьируются в пределах от 1,1 до 3,3.

Таблица 2. *Максимальная степень увеличения сигналов свинца, кадмия и цинка при облучении ВЧ полем раствора, не содержащего ПАВ: $E_э$=–1,4 В, $t_э$=60 с, W=60 мВ/с, C_{Pb}=2,5·10⁻⁷ М, C_{Cd}=2,5·10⁻⁷ М, C_{Zn}=5·10⁻⁷ М, $C_{фон}$=0,1 М*

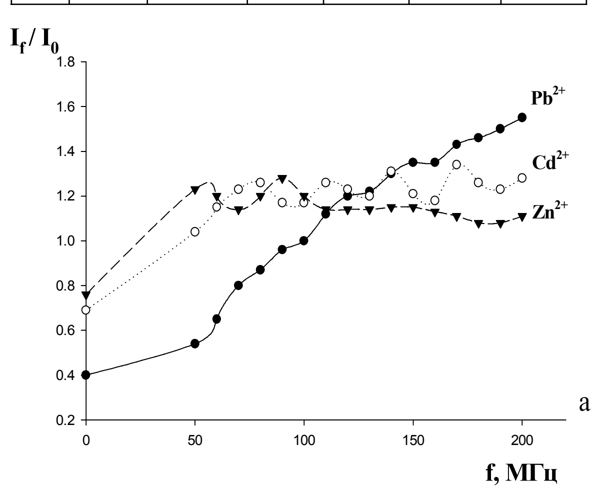
Фон	Максимальная степень увеличения тока анодного пика (I_f/I_0)					
	Pb	f*, МГц	Cd	f*, МГц	Zn	f*, МГц
K_2SO_4	1,3±0,2	50	1,7±0,2	200	1,5±0,2	120
$KClO_4$	1,2±0,2	90, 200	3,3±0,4	90, 200	1,2±0,1	120
KF	1,1±0,1	40,60	1,6±0,2	200	1,4±0,3	40
KCl	2,1±0,3	130	2,3±0,3	160	2,2±0,2	160
KBr	1,5±0,2	90, 100	1,8±0,2	160	2,1±0,2	200
KI	1,3±0,2	180	1,3±0,1	110	1,3±0,2	180

При введении в исследуемый раствор бутилового спирта характер частотной зависимости тока анодного пика существенно изменяется. Проведенные исследования показали, что при воздействии на электрохимическую ячейку поля высокой частоты происходит увеличение сигналов, подавленных бутанолом. Ток пика элемента либо восстанавливался до исходного значения, а чаще всего он превышал величину тока пика, наблюдаемую до введения в раствор ПАВ. Эксперименты проведены при концентрации бутанола, соответствующей предельной степени подавления сигналов изучаемых элементов. Степень восстановления сигнала зависит от природы элемента и фона (табл. 3).

На рис. 3 приведена зависимость относительного увеличения токов пика свинца, кадмия и цинка от частоты налагаемого ВЧ поля на фоне 0,1 М раствора KI (*а*) и 0,1 М $KClO_4$ (*б*). Начальные точки на кривых соответствуют степени подавления сигнала бутанолом. При возрастании отношения I_f/I_0 до 1 можно было бы говорить о снятии ингибирования электродного процесса вследствие десорбции бутанола с поверхности индикаторного электрода при воздействии на систему электрод – электролит электромагнитного поля. Однако значения I_f/I_0>1 свидетельствуют о том, что возрастание сигнала обусловлено как процессами, протекающими в объеме раствора, так и процессами, связанными с изменением строения ДЭС.

Таблица 3. *Максимальная степень восстановления сигналов Pb, Cd, Zn в присутствии бутанола при использовании различных фоновых электролитов: $C_{фон}$=0,1 М, $E_э$=–1,4 В, W=60 мВ/с, $t_э$=60 с, C_{Pb}=2,5·10⁻⁷ М, C_{Cd}=2,5·10⁻⁷ М, C_{Zn}=5·10⁻⁷ М, $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л*

Фон	Максимальная степень увеличения тока анодного пика (I_f/I_0)					
	Pb	f*, МГц	Cd	f*, МГц	Zn	f*, МГц
K_2SO_4	1,5±0,2	50,90,200	2,1±0,2	200	2,5±0,2	30
$KClO_4$	1,5±0,1	130	1,5±0,1	40	1,1±0,1	30
KF	1,1±0,1	190,200	1,8±0,2	200	2,1±0,2	70,110
KCl	1,0±0,1	50,60	1,5±0,2	40	1,7±0,2	30
KBr	1,4±0,2	150	1,1±0,1	100,160	1,9±0,1	40,50
KI	1,6±0,2	200	1,3±0,0	170	1,3±0,1	70



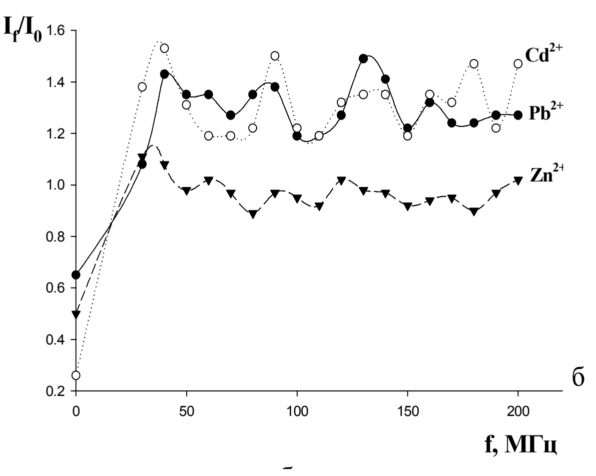
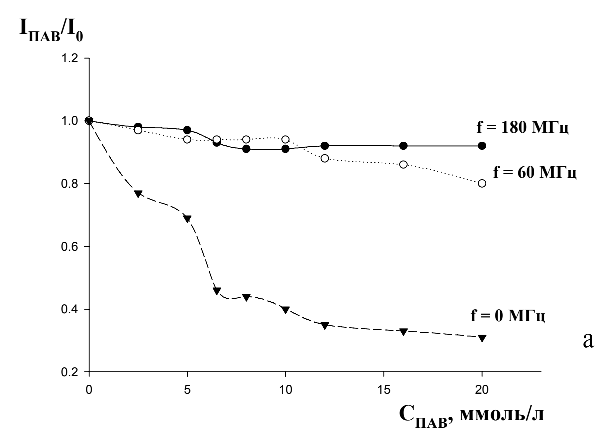


Рис. 3. *Зависимость относительного увеличения тока пика свинца, кадмия и цинка в присутствии бутанола от частоты ВЧ поля: фон 0,1 М KI (а); 0,1 М $KClO_4$ (б). $E_э$=–1,4 В, $t_э$=60 с, W=60 мВ/с, $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л, C_{Pb}=2,5·10⁻⁷М, C_{Cd}=2,5·10⁻⁷М, C_{Zn}=5·10⁻⁷ М*

Для однозначного ответа на вопрос, связано ли увеличение сигналов определяемых элементов с десорбцией бутанола с поверхности индикаторного электрода, была изменена методика эксперимента. Раствор, не содержащий добавок бутанола,

подвергался воздействию ВЧ поля определенной частоты до тех пор, пока не устанавливалось стационарное значение тока анодного пика исследуемого элемента, в той или иной степени превышающее его исходное значение. Только после этого в исследуемый раствор делались добавки бутанола. Воздействие поля при этом не прекращалось. В результате были получены кривые зависимости тока пика от концентрации бутанола при заданной частоте ВЧ поля и проведено их сравнение с соответствующими зависимостями, полученными в отсутствие поля.



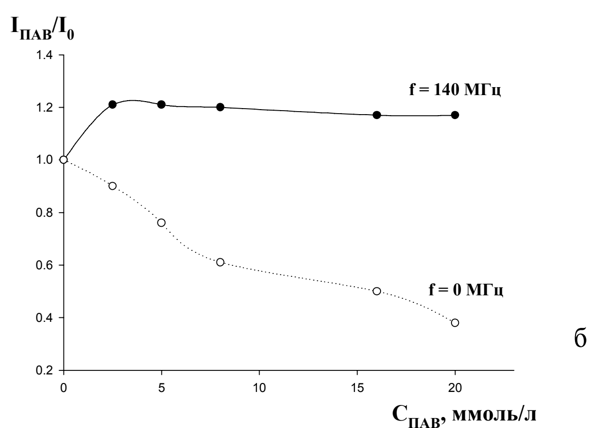


Рис. 4. *Зависимость относительной величины тока пика Pb от концентрации бутанола при введении его в облучаемый раствор: фон 0,1 М KF (а); 0,1 М KCl (б).* $E_э$*=–1,4 В,* $t_э$*=60 с, W=60 мВ/с,* $C_{Pb}=2{,}5\cdot10^{-7}$ *М*

На фоне 0,1 М KF добавки бутанола проводили при 60 и 180 МГц. Зависимость относительной величины тока пика свинца от концентрации бутанола представлена на рис. 4, *а*. Показано, что при введении ПАВ в облученный раствор регистрируемые сигналы несколько уменьшаются, но степень их подавления значительно ниже, чем в отсутствие поля, что свидетельствует о создании в растворе или на поверхности электрода условий, препятствующих адсорбции ПАВ. В большей степени это проявляется при частоте 180 МГц. При концентрации спирта 20 ммоль/л сигнал свинца уменьшается только на 8 %, в то время как в отсутствие поля при той же концентрации спирта сигнал подавляется более чем на 60 %. При частоте 60 МГц сигнал свинца практически не изменяет своего значения до концентрации бутанола 10 ммоль/л. При увеличении концентрации до 20 ммоль/л сигнал снижается на 20 %. Аналогичные исследования были проведены для свинца на фоне 0,1 М KCl при *f*=140 МГц (рис. 4, *б*). В данном случае при добавлении бутанола ток пика свинца не только не уменьшался, но даже превышал исходный сигнал примерно в 1,2 раза. Очевидно, в данном случае продолжающееся воздействие ВЧ поля приводило к более глубокой перестройке ДЭС, связанной не только с десорбцией ПАВ, но и с изменением числа ионов фонового электролита. Таким образом, данный эксперимент позволяет утверждать, что электромагнитное поле, воздействуя на границу электрод – раствор, изменяет адсорбционные характеристики бутанола.

Следует отметить, что установление стационарного значения сигнала при ВЧ воздействии на систему (с добавками ПАВ и без них) происходило постепенно в течение 4...5 мин. После отключения ВЧ генератора происходило постепенное снижение сигнала до исходного значения, т. е. наблюдались процессы ресорбции молекул бутанола на поверхности электрода. Время релаксации составляло 10...15 мин. Таким образом, во всех случаях процессы релаксации системы протекали медленнее, чем процессы установления стационарного состояния, соответствующие максимальной эффективности ВЧ воздействия.

Для определения степени заполнения поверхности электрода молекулами бутанола были определены значения дифференциальной емкости электрода при различной концентрации ПАВ в растворе в области потенциалов регистрации вольтамперной кривой. С этой целью был использован метод переменнотоковой вольтамперометрии, предоставляющий значительные возможности для изучения строения двойного электрического слоя и для исследований, касающихся адсорбции различных веществ на поверхности электродов [18, 19]. Такие возможности существуют, так как благодаря большой частоте напряжения, через цепь текут большие токи, связанные с заряжением и разрядом двойного электрического слоя (ДЭС):

$$I_з = C_d \frac{dE}{dt},$$

где $I_з$ – ток заряжения, C_d – дифференциальная емкость ДЭС.

Поскольку величина $\frac{dE}{dt}$ постоянна при линейной развертке потенциала, то ток, регистрируемый в отсутствие фарадеевского процесса, пропорционален дифференциальной емкости двойного слоя. Определив емкость электрода при различных потенциалах, мы рассчитали степень заполнения его поверхности молекулами адсорбата Θ по известной методике [13], а также нашли зависимость степени заполнения от потенциала индикаторного электро-

да. В табл. 4 представлена зависимость степени заполнения ртутно-пленочного электрода молекулами бутанола в растворе 0,1 М KF в отсутствие ВЧ поля и при воздействии поля частотой 200 МГц. Полученные результаты свидетельствуют о значительном снижении степени заполнения в изученном диапазоне потенциалов электрода. Подобная картина наблюдалась и на фоне остальных изученных электролитов при воздействии ВЧ поля различной частоты. Однако в присутствии поверхностно-активных анионов фона (Br^- и I^-) эффективность ВЧ воздействия была значительно ниже – величина Θ_0–Θ_f не превышала 0,2...0,3.

Таблица 4. *Зависимость степени заполнения Θ поверхности ртутно-пленочного электрода молекулами бутанола от потенциала в отсутствие поля (f=0) и при f=200 МГц (фон 0,1 М KF, $C_{ПАВ}$=44 ммоль/л)*

$-E$, В	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3
Θ_0	0,66	0,84	0,90	1,0	1,0	0,83	0,47	0,34
Θ_f	0,10	0,20	0,21	0,22	0,25	0,17	0,15	0,10

Исходя из значений Θ, были рассчитаны постоянные уравнения изотермы адсорбции Фрумкина, учитывающего взаимодействие молекул или ионов ПАВ в двойном электрическом слое с компонентами раствора и наиболее часто применяющегося для описания процессов адсорбции на электродах:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2a\theta),$$

где B – константа адсорбционного равновесия, a – аттракционная постоянная [13].

Результаты эксперимента представлены в табл. 5. Небольшие положительные значения аттракционной постоянной в отсутствие поля свидетельствуют о наличии сил притяжения между молекулами бутанола в ДЭС при использовании поверхностно-инактивных фоновых электролитов. При переходе к фонам, содержащим поверхностно активные анионы (Br^- и I^-), аттракционное взаимодействие увеличивается, вследствие специфической адсорбции анионов, ослабляющей силы отталкивания между положительными концами диполей бутанола. При воздействии ВЧ поля аттракционная постоянная меняет свой знак в присутствии поверхностно-инактивных фонов, что может быть следствием увеличения концентрации катионов фона в ДЭС, приводящего к возрастанию электростатического отталкивания между адсорбированными катионами и положительными концами диполей молекул ПАВ. В присутствии поверхностно-активных анионов фона смены знака аттракционной постоянной не происходит, однако значение ее уменьшается. При воздействии электромагнитного поля константа адсорбционного взаимодействия B уменьшается, что говорит о сдвиге адсорбционного равновесия в сторону процесса десорбции.

Таблица 5. *Значения аттракционной постоянной и константы адсорбционного равновесия изотермы Фрумкина без облучения ВЧ полем и при f=50 МГц ($C_{ПАВ}$=44 ммоль/л, E=(–0,4)...(–0,8) В, t=20° С)*

Фон (*C*=0,1 М)	*a*		*B*	
	f=0 МГц	*f*=50 МГц	*f*=0 МГц	*f*=50 МГц
$KClO_4$	0,14	–0,43	4,54	2,13
KF	0,15	–0,45	4,47	2,06
KCl	0,20	–0,42	5,12	2,21
KBr	0,52	0,28	77,2	27,2
KI	0,57	0,31	73,3	33,8

Основываясь на литературных данных [4, 5, 7, 20–22] и собственных исследованиях [2, 3, 8–10], можно на качественном уровне высказать предположения о природе процессов, протекающих при воздействии электромагнитного поля на систему электрод – электролит.

Водный раствор поглощает энергию поля, что приводит к постепенному изменению структурной организации растворов. Увеличивается доля воды, связанной в кластеры, вследствие возникновения новых и упрочнения существовавших ранее водородных связей. Усиление когезионного взаимодействия в водных кластерах ослабляет ион-дипольное взаимодействие, что приводит к увеличению подвижности ионов и возрастанию скорости их доставки к поверхности электрода (увеличение электропроводности водных растворов электролитов обнаружено нами экспериментально). Кроме того, ускоряется процесс восстановления электроактивных ионов, т. к. активационный барьер для частицы, лишенной гидратной оболочки, значительно ниже.

Исходя из предлагаемой нами гипотезы, степень гидратации полярной группы дифильных молекул бутанола также должна уменьшаться, что должно приводить к увеличению поверхностной активности спирта. Однако, поскольку адсорбция из растворов протекает как конкурирующая адсорбция, то можно предположить, что в результате ВЧ воздействия равновесие на границе электрод-раствор смещается в сторону адсорбции ионов фона, частично лишенных гидратной оболочки, и молекул воды. Увеличение адсорбции катионов фона и сжатие диффузной части ДЭС способствует увеличению объемной плотности заряда, что препятствует ориентации диполей ПАВ своим положительным концом в сторону электрода. Это проявляется в слабой зависимости тока пика исследуемых элементов от концентрации бутанола при его введении в облученный раствор (рис. 4).

В случае, когда ПАВ вводится в необлученный раствор, а затем уже налагается ВЧ поле, оно, вероятно, способствует выдавливанию частиц адсорбата из ДЭС вследствие усиления аттракционного взаимодействия молекул воды на поверхности электрода и увеличения концентрации катионов фона в плотной части ДЭС, что способствует усилению отталкивания между ионами фона и диполями ПАВ.

Доказательством смещения адсорбционно-десорбционного равновесия на границе электрод-раствор при ВЧ воздействии является установленное уменьшение степени заполнения поверхности электрода (табл. 4) и уменьшение константы адсорбционного равновесия (табл. 5). Зависимость степени восстановления сигнала определяемого элемента и положения фоновой линии от времени ВЧ воздействия свидетельствует о постепенном изменении структуры раствора и связанного с ней строения ДЭС вследствие аккумулирования системой энергии ВЧ поля, а релаксация указанных параметров к исходному значению – о постепенном переходе энергии поля в тепловую энергию после прекращения воздействия на систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Расширение аналитических возможностей электрохимических методов при воздействии физических полей на систему электрод-раствор // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – С. 1157–1165.
2. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – С. 61–65.
3. Stas I.E., Shipunov B.P., Ivonina T.S. The Stripping Voltammetry In High Frequency Electromagnetic Field // Electroanalysis. – 2005. – V. 17. – P. 794–799.
4. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1978. – 140 с.
5. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. – Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – 128 с.
6. Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я. О воздействии электромагнитных полей на воду // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – С. 1561–1567.
7. Вода – космическое явление / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.К. Кондратова. – М.: РАЕН, 2002. – 427 с.
8. Стась И.Е., Ивонина Т.С., Шипунов Б.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на величину адсорбции ионов тетрабутиламмония на поверхности ртутно-пленочного электрода // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 93–96.
9. Стась И.Е., Ивонина Т.С., Шипунов Б.П. Влияние адсорбции ионов тетрабутиламмония и высокочастотного электромагнитного поля на поляризационные кривые ртутно-пленочного электрода // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 89–92.
10. Стась И.Е., Михайлова О.П. Исследование влияния высокочастотного электромагнитного поля на поведение ионов свинца и кадмия в присутствии анионактивного ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 111–114.
11. Делахей П. Двойной электрический слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир, 1967. – 345 с.
12. Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука, – 1972. – 193 с.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.
15. Бендерский В.А., Величко Г.И. Адсорбция нормальных алифатических спиртов на ртутном электроде // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – С. 1020–1027.
16. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
17. Захаров М.С., Захарчук Н.Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод. – Новосибирск: Наука, 1985. – 218 с.
18. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
19. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – С. 328.
20. Самойлов О.Я. К основам кинетической теории гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – С. 1857–1861.
21. Ефанов Л.Н. К вопросу об уровне взаимодействия воды с внешним магнитным полем // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. – М., 1971. – С. 40–44.
22. Ярославский З.Я., Долгоносов Б.М. Исследование механизма воздействия магнитных полей на воду // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. – М., 1971. – С. 100–109.

Поступила 19.06.2006 г.